

## \* NOTICES \*

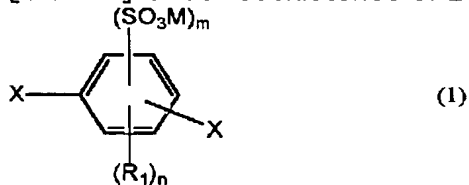
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

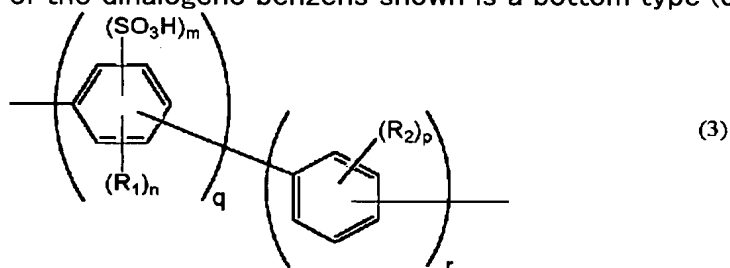
[Claim 1] Under coexistence of zero \*\*\*\*\*, it is a bottom type (1).



(X expresses chlorine, a bromine, and iodine atom among a formula, and M expresses alkali metal or the 4th class ammonium.) m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m. R1 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R1. The dihalogeno benzenesulfonic acid shown by the formula (1) or it carries out the polymerization of the dihalogeno benzenesulfonic acid shown, bottom type (2)



(Y expresses chlorine, a bromine, and iodine atom among a formula, and p expresses 1-4.) R2 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R2. The form of the free acid characterized by carrying out copolymerization of the dihalogeno benzenes shown is a bottom type (3).



(R1, R2, m, n, and p express above semantics among a formula.) q and r express the number of repeating units, and the repeating unit whose q pieces the range of the ratio of r to the range of 10-100000 and q is the sum of q and r 0-100, and are, and r repeating units may be the same respectively, or may differ from each other. The manufacture approach of polyphenylene sulfonic acids shown.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 characterized by zero \*\*\*\*\* being at least one sort chosen from a zero \*\* nickel complex and a zero \*\* palladium complex.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 that a zero \*\* nickel complex is characterized by being a nickel (0) screw (cyclo-octadiene).

[Claim 4] claims 1-3 which make a 2 and 2'-bipyridyl live together as a ligand furthermore -- the manufacture approach given in either.

[Claim 5] claims 1-4 -- the polyphenylene sulfonic acids shown by said formula (3) obtained by one of approaches

[Claim 6] The electrolyte membrane which consists of polyphenylene sulfonic acids according to claim 5.

[Claim 7] The fuel cell which comes to use the electrolyte membrane of claim 6.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the polyphenylene sulfonic acids according to a polymerization or carrying out copolymerization in dihalogeno benzenesulfonic acid in detail about the manufacture approach of polyphenylene sulfonic acids.

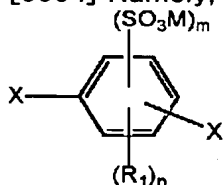
[0002]

[Description of the Prior Art] Polyphenylene sulfonic acids being useful as a polyelectrolyte for solid-state macromolecule form fuel cells etc., manufacturing a polymer as the manufacture approach using the monomer which does not have a sulfonic group probably, and manufacturing by subsequently sulfonating this is also known. For example, the approach of sulfonation Pori (4'-phenoxy benzoyl) (-1, 4-phenylene) manufacturing Pori (4'-phenoxy benzoyl) (-1, 4-phenylene), and manufacturing by subsequently sulfonating this is learned (U.S. Pat. No. 5403675). Moreover, the sulfonation object of the random copolymer of PARAFENIREN and meta-phenylene manufacturing this copolymer, and manufacturing by subsequently sulfonating this is known (Polymer Preprints, Japan, Vol.50, No.4, (2001)). However, about how to manufacture polyphenylene sulfonic acids at once, it is not known at all using the monomer which has a sulfonic group.

[0003]

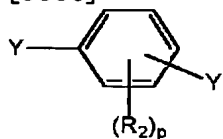
[Means for Solving the Problem] The polymerization could be carried out to the bottom of coexistence of zero \*\*\*\*\*, a specific monomer called dihalogeno benzenesulfonic acid added further various examination, while finding out giving polyphenylene sulfonic acids at once, and this invention person etc. completed this invention, as a result of repeating examination wholeheartedly using the monomer which has a sulfonic group that polyphenylene sulfonic acids should be manufactured at once.

[0004] Namely, this invention Under coexistence of zero \*\*\*\*\*, it is a bottom type (1).



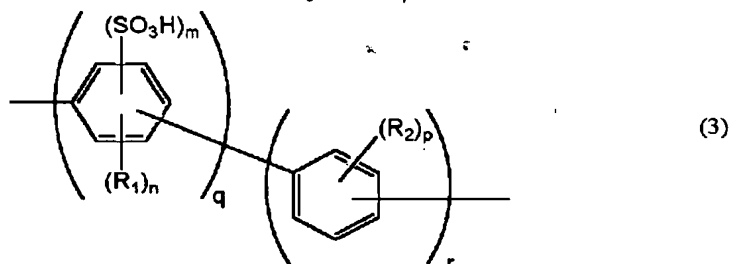
[0005] (X expresses chlorine, a bromine, and iodine atom among a formula, and M expresses alkali metal or the 4th class ammonium.) m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m. R1 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R1. The dihalogeno benzenesulfonic acid shown by the formula (1) or it carries out the polymerization of the dihalogeno benzenesulfonic acid shown, bottom type (2)

[0006]



(Y expresses chlorine, a bromine, and iodine atom among a formula, and p expresses 1-4.) R2 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R2. The form of the free acid characterized by carrying out copolymerization of the dihalogeno benzenes shown is a bottom type (3).

[0007]



(R1, R2, m, n, and p express above semantics among a formula.) q and r express the number of repeating units, and the repeating unit whose q pieces the range of the ratio of r to the range of 10-100000 and q is the sum of q and r 0-100, and are, and r repeating units may be the same respectively, or may differ from each other. The manufacture approach excellent industrially [ the polyphenylene sulfonic acids shown ] is offered.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. This invention It is characterized by carrying out the polymerization of the dihalogeno benzenesulfonic acid shown by said formula (1) under coexistence of zero \*\*\*\*\*. Although X in dihalogeno benzenesulfonic acid (1) expresses chlorine, a bromine, and iodine atom, it is desirable that it is a bromine atom. Moreover, M expresses alkali metal or the 4th class ammonium. Here, as an alkali metal, a lithium, sodium, a potassium, etc. are mentioned, for example. Moreover, as the 4th class ammonium, what about 12 alkyl groups [ four ] combined with the nitrogen atom from the carbon number 1 is usually used. these alkyl groups -- differing -- \*\*\*\* -- moreover, the shape of a straight chain and the letter of branching -- annular -- you may be any. As a desirable example of the 4th class ammonium, tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammonium, and tetrabutylammonium are mentioned, for example. When the solubility to an organic solvent is taken into consideration, the 4th class ammonium is more desirable and tetrabutylammonium is more desirable than alkali metal in the latter.

[0009] As for m, 1 is desirable, although m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m. Moreover, R1 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R1. As an example of R1, for example Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, Isoamyl, 2-methylhexyl, 2, 6-dimethyl octyl, n-DESHIRU, The alkyl group of the straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyl, annular, or the letter of branching, Methoxy and ethoxy \*\*n-propyloxy, isopropyloxy, and isoamyl oxy-\*\* 2-methyl hexyloxy, 2, 6-dimethyl octyloxy, n-decyloxy, The alkoxy group of the straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyloxy, annular, or the letter of branching, The radical of carboxylic-acid derivatives, such as hydroxyl-group, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, aminocarbonyl, N, and N-dimethylamino carbonyl, a fluorine atom, etc. are mentioned. Especially, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine atom, etc. are desirable, and the alkyl group and the alkoxy group with many carbon numbers have effectiveness on the dissolution disposition of polyphenylene sulfonic acids. It is mentioned.

[0010] As an example of representation of dihalogeno benzenesulfonic acid (1) For example, 2, 4-dichlorobenzene sulfonic acid, 2, 5-dichlorobenzene sulfonic acid, 2, 4-dibromo benzenesulfonic acid, 2, 5-dibromo benzenesulfonic acid, 2, 4-diiodo benzenesulfonic acid, 2, 5-diiodo benzenesulfonic acid, 2, the 4-dichlorobenzene -1, 5-disulfon acid, 2, the 5-dichlorobenzene -1, 4-disulfon acid, 2, 4-dibromo benzene -1, 5-disulfon acid, 2, 5-dibromo benzene -1, 4-disulfon acid, 2, a 4-dichloro-5-methylbenzene sulfonic acid, 2, a 5-dichloro-4-methylbenzene sulfonic acid, 2, a 4-dibromo-5-methylbenzene sulfonic acid, 2, a 5-dibromo-4-methylbenzene sulfonic acid, 2, a 4-dichloro-5-methoxybenzene sulfonic acid, 2, a 5-dichloro-4-methoxybenzene sulfonic acid, An alkali-metal salt and quaternary ammonium salt, such as a 2, 4-dibromo-5-methoxybenzene sulfonic-acid, 2, and 5-dibromo-4-methoxybenzene sulfonic acid, are mentioned.

[0011] Moreover, in this invention, when carrying out copolymerization to dihalogeno benzenesulfonic acid (1), dihalogeno benzens (2) is used. Although Y in dihalogeno benzens (2) expresses chlorine, a bromine, and iodine atom, it is desirable that it is a bromine atom. Moreover, p expresses 1-4. R2 may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there is two or more R2. As an example of R2, for example Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, Isoamyl, 2-methylhexyl, 2, 6-dimethyl octyl, n-DESHIRU, The alkyl group of the straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyl, annular, or the letter of branching, Methoxy and ethoxy \*\*n-propyloxy, isopropyloxy, and isoamyl oxy-\*\* 2-methyl hexyloxy, 2, 6-dimethyl octyloxy, n-decyloxy, The alkoxy group of the straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyloxy, annular, or the letter of branching, The radical of carboxylic-acid derivatives, such as hydroxyl-group, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, aminocarbonyl, N, and N-dimethylamino carbonyl, a fluorine atom, etc. are mentioned. Especially, an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine atom, etc. are desirable, and the alkyl group and the alkoxy group with many carbon numbers have

effectiveness on the dissolution disposition of polyphenylene sulfonic acids.

[0012] As an example of representation of dihalogeno benzens (2) For example, 2, 4-dichlorotoluene, 2, 5-dichlorotoluene, 2, 4-dibromo toluene, 2, 5-dibromo toluene, 2, 4-dichloro anisole, 2, 5-dichloro anisole, 2, 4-dibromo anisole, 2, 5-dibromo anisole, 2, 4-dichloro-1-isoamyl oxybenzene, 2, 5-dichloro-1-isoamyl oxybenzene, 2, 4-dibromo-1-isoamyl oxybenzene, 2, 5-dibromo-1-isoamyl oxybenzene, 2, 4-dichloro-1-(2, 6-dimethyl octyloxy) benzene, 2, 5-dichloro-1-(2, 6-dimethyl octyloxy) benzene, 2, 4-dibromo-1-(2, 6-dimethyl octyloxy) benzene, 2, 5-dibromo-1-(2, 6-dimethyl octyloxy) benzene, 2, a 5-dichloro-4-isoamyl oxy-anisole, 2, a 5-dibromo-4-isoamyl oxy-anisole, The 2-fluoro -1, 4-dichlorobenzene, the 2-fluoro -1, 4-dibromo benzene, 2, 5-difluoro -1, 4-dichlorobenzene, 2, 5-difluoro -1, 4-dibromo benzene, 2, 3 and 5, 6-tetrafluoro -1, 4-dichlorobenzene, 2, 3 and 5, 6-tetrafluoro -1, 4-dibromo benzene, etc. are mentioned.

[0013] Although this invention carries out copolymerization of a polymerization or dihalogeno benzenesulfonic acid (1), and the dihalogeno benzens (2) for the above dihalogeno benzenesulfonic acid (1) to the bottom of coexistence of zero \*\*\*\*\*, as this zero \*\*\*\*\*, a zero \*\* nickel complex, a zero \*\* palladium complex, etc. are mentioned, for example. A zero \*\* nickel complex is used preferably especially. As a zero \*\* palladium complex, palladium (0) tetrakis (triphenyl phosphine) etc. is raised, for example. Moreover, as a zero \*\* nickel complex, nickel (0) screw (cyclo-octadiene) and nickel (0) (ethylene) bis(triphenyl phosphine) nickel (0) tetrakis (triphenyl phosphine) etc. is mentioned, for example. Especially, a nickel (0) screw (cyclo-octadiene) is used preferably, it is desirable to make a neutral ligand live together further in this case, and tertiary phosphine ligands, such as nitrogen-containing ligands, such as 2 and - bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, methylenebis oxazoline, and 2'N, N'-tetramethylethylenediamine, triphenyl phosphine, a tritolyl phosphine, tributyl phosphine, and a triphenoxy phosphine, etc. are mentioned as this ligand, for example. Especially, a nitrogen-containing ligand is desirable and especially a 2 and 2'-bipyridyl is desirable. the monomer used for zero \*\*\*\*\* -- receiving -- usually -- about a 0.1-5 mol time -- about 1-3 mols are used preferably. moreover, the case where a ligand is used -- transition metals -- receiving -- usually -- about a 0.2-2 mol time -- it is used about 1 to 1.5 times preferably.

[0014] moreover, the case where both sum total is set to 1 although there was especially no limitation about the mole ratio when dihalogeno benzenesulfonic acid (1) and a dihalogeno benzens (2) copolymer were manufactured -- dihalogeno benzenesulfonic acid (1) -- usually -- 0.01-0.99 -- it is -- desirable -- 0.1 to 0.7 -- it is 0.1-0.5 more preferably. It can adjust by adjusting this ratio, many physical properties, for example, the ion-exchange equivalent etc., of a polymer etc.

[0015] A reaction is usually carried out under a solvent. As this solvent, amide system solvents, such as ether system solvents, such as aromatic series system solvents, such as benzene, toluene, a xylene, and naphthalene, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and diphenyl ether, N,N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide, etc. are mentioned, for example. Two or more sorts of these can also be used. Toluene, a tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, and these two or more sorts of mixture are used preferably especially. 20-200 weight double extent use of the solvent is usually carried out to a monomer.

[0016] The range of polymerization temperature is usually 0-250 degrees C, and it is about 20-100 degrees C preferably. Moreover, the range of polymerization time amount is usually 0.5 - 24 hours.

[0017] Although the polyphenylene sulfonic acids made into the purpose in this way generate, the ejection from a reaction mixture can apply the usual approach. For example, a poor solvent can be added, a polymer can be deposited and the specified substance can be taken out according to \*\* etc. Moreover, it can also refine further if needed by the usual purification approaches, such as rinsing and reprecipitation using a good solvent and a poor solvent. The cation exchange of a polyphenylene sulfonic acid can also use the usual approach. Moreover, the usual means, such as GPC measurement and NMR measurement, can perform analysis of polymerization degree and the structure of a polymer etc. Even if the polyphenylene sulfonic acids of this invention are the random copolymers obtained by making two sorts of monomers react to coincidence even if it is the homopolymer obtained from one sort of monomers, it may be an alternating copolymer which two sorts of monomers are made to react gradually, and is obtained, or may be a block copolymer. Although there is especially no limit, such polymerization degree is usually made into 10 to about 104, and molecular weight, and is usually desirable. [ of about 103 to 106 thing ]

[0018] Next, the fuel cell using the polyphenylene sulfonic acids of this invention is explained. Polyphenylene sulfonic acids are usually used in the state of the film. Although the film production approach of this electrolyte membrane does not have especially a limit, the approach (the solution cast method) of producing a film from a solution condition is used preferably. Under the present circumstances, as a solvent used, the dissolution of polyphenylene sulfonic acids is possible. If it can remove after that, there will be especially no limit. For example, N,N-dimethylformamide, Aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide, Dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, a chlorobenzene, Alcoholic solvent, such as

chlorine-based solvents, such as a dichlorobenzene, a methanol, ethanol, and propanol, Alkylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and the propylene glycol monoethyl ether, water, etc. are mentioned. Two or more sorts of solvents can also be used if needed. Membranous thickness has desirable about 10–200 micrometers, although there is especially no limit. Thickness is controllable by the solution concentration of polyphenylene sulfonic acids, or the coating thickness to a substrate top.

[0019] A fuel cell can be manufactured by joining a catalyst and the conductive matter as a charge collector to both sides of the electrolyte membrane which consists of the above polyphenylene sulfonic acids. Although there is especially no limit and a well-known thing can be used as a catalyst here if an oxidation reduction reaction with hydrogen or oxygen is activable, it is desirable to use the particle of platinum. As for the particle of platinum, it is desirable for it to be supported by the shape of a particle and fibrous carbon, such as activated carbon and a graphite, and to use. Moreover, although a well-known ingredient can be used also about the conductive matter as a charge collector, the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature is desirable, and can convey material gas to a catalyst efficiently by using these. About the method of joining the carbon which supported the platinum particle or the platinum particle to the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature, and the method of joining it to a polyelectrolyte film, it is J.Electrochem.Soc., for example. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 The approach that the approach indicated is well-known can be used.

[0020]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to a detail, this invention is not limited at all by these examples.

[0021] DMF120ml, 2, 5-dichlorobenzene sulfonic-acid potassiumg [ 1.33 ] (5.0mmol) and 2, and 2'-bipyridyl 1.84g (11.8mmol) was put in and stirred in the flask under example 1 argon atmosphere, then nickel (0) bis(cyclo-octadiene) 3.20g (11.8mmol) was added, and it stirred at 60 degrees C for 3 hours. After radiationnal cooling, by filling a lot of methanols with reaction mixture, the polymer was deposited, it carried out the \*\* exception, and the rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in water, carrying out insoluble matter the \*\* exception and condensing filtrate, methanol reprecipitation was performed and filtration and 0.56g of polyphenylene sulfonic acids which carry out reduced pressure drying and which are made into the purpose were obtained.

[0022] <sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.3–7.6 Ppm Br Surface Ratio 2.0 (Ar-H)

7.7–8.3 Ppm Br Surface Ratio 1.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: water, PEG conversion)

M<sub>n</sub> = 2300, M<sub>w</sub> = 2700[0023] DMF200ml, 2, 5-dichlorobenzene sulfonic-acid tetrabutylammonium saltg [ 3.6 ]

(7.8mmol) and 2, and 2'-bipyridyl 2.9g (18.3mmol) was put in and stirred in the flask under example 2 argon atmosphere, then nickel (0) bis(cyclo-octadiene) 5.0g (18.2mmol) was added, and it stirred at 60 degrees C for 3 hours. Reaction mixture was carried out the \*\* exception after radiationnal cooling, and the rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in the methanol, carrying out insoluble matter the \*\* exception and condensing filtrate, acetone reprecipitation was performed and filtration and 0.81g of polyphenylene sulfonic acids which carry out reduced pressure drying and which are made into the purpose were obtained.

[0024]

<sup>1</sup> H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (after [ acid treatment ] measurement)

7.2–7.6 Ppm Br Surface Ratio 2.0 (Ar-H)

7.8–8.2 Ppm Br Surface Ratio 1.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: chloroform, polystyrene conversion)

M<sub>n</sub> = 5500, M<sub>w</sub> = 6100[0025] THF200ml, 2, 5-dichlorobenzene sulfonic-acid tetrabutylammonium saltg [ 1.2 ]

(2.6mmol) and 2, 5-dibromo-4-isoamyl oxy-anisolesg [ 1.8 ] (5.2mmol) and 2, and 2'-bipyridyl 2.9g (18.3mmol) was put in and stirred in the flask under example 3 argon atmosphere, then nickel (0) bis(cyclo-octadiene) 5.0g (18.2mmol) was added, and it stirred at 60 degrees C for 3 hours. After radiationnal cooling, the polymer was deposited by filling a lot of methanols with a reaction solution, it carried out the \*\* exception, and the rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in chloroform, carrying out insoluble matter the \*\* exception and condensing acid cleaning and a chloroform layer for filtrate, methanol reprecipitation was performed and filtration and 0.71g of polyphenylene sulfonic acids which carry out reduced pressure drying and which are made into the purpose were obtained.

[0026]

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

0.9 Ppm Br Surface Ratio 6.0 (-CH<sub>3</sub>)

1.6 Ppm Br Surface Ratio 2.0 (-CH<sub>2</sub>)

1.7 Ppm Br Surface Ratio 1.0 (-CH)

3.8 Ppm Br Surface Ratio 3.0 (ArO-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

4.0 Ppm Br Surface Ratio 2.0 (ArO-CH<sub>3</sub>)

6.9-7.2 Ppm Br Surface Ratio 2.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: chloroform, polystyrene conversion)

M<sub>n</sub> = 4700, M<sub>w</sub> = 7400[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, moreover, polyphenylene sulfonic acids can be easily manufactured at once using a specific monomer called dihalogeno benzenesulfonic acid by carrying out the polymerization of this to the bottom of coexistence of zero \*\*\*\*\*. Moreover, the electrolyte membrane which consists of obtained polyphenylene sulfonic acids shows the engine performance high as diaphragms, such as a solid-state macromolecule form fuel cell.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238665

(P2003-238665A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\*(参考)

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

4 J 0 3 2

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P 5 H 0 2 6

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-44343(P2002-44343)

(22)出願日 平成14年2月21日(2002.2.21)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 小野寺 徹

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 佐々木 繁

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

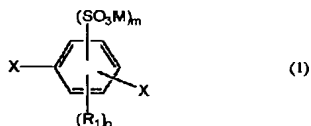
(54)【発明の名称】 ポリフェニレンスルホン酸類の製造方法

(57)【要約】

【課題】 スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式

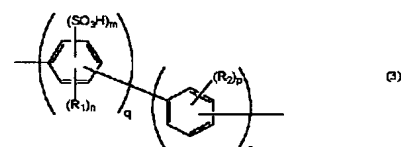
(1)



(式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。)で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式(1)で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類と下式(2)



(式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を表す。)で示されるジハロゲンベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式(3)



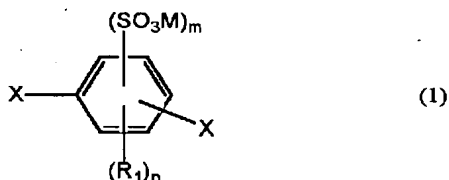
(式中、q、rは繰返し単位の数を表し、qとrの和は、10~100000の範囲、qに対するrの比は0~100の範囲である。)で示されるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法。



(2)

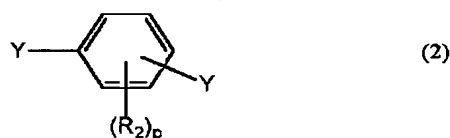
【特許請求の範囲】

【請求項 1】ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式 (1)

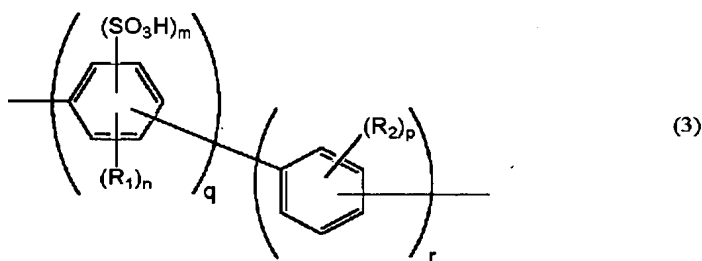


(式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。mは1又は2を、nは4-mを表す。R<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異

\* なっていても良い。)で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式(1)で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類と下式(2)



(式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を、pは1~4を表す。R<sub>2</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっていても良い。)で示されるジハロゲノベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式(3)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、m、n、pは前記の意味を表す。q、rは繰返し単位の数を表し、qとrの和は、10~10000の範囲、qに対するrの比は0~100の範囲であり、q個ある繰返し単位、r個ある繰返し単位はそれぞれ同じであっても異なっても良い。)で示されるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法。

【請求項 2】ゼロ価遷移金属錯体が、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】ゼロ価ニッケル錯体が、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)であることを特徴とする請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】さらに配位子として、2, 2'-ビピリジルを共存させる請求項 1~3 いずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】請求項 1~4 いずれかの方法によって得られる前記式 (3) で示されるポリフェニレンスルホン酸類。

【請求項 6】請求項 5 記載のポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜。

【請求項 7】請求項 6 の電解質膜を用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンスルホン酸類の製造方法に関し、詳しくは、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合又は共重合させることによるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法に関するものである。

【0002】

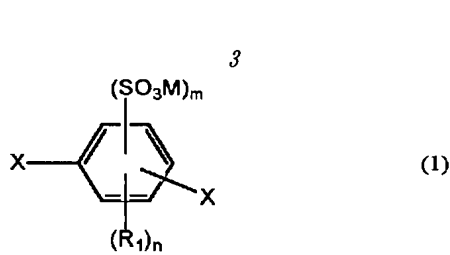
【従来の技術、発明が解決しようとする課題】ポリフェニレンスルホン酸類は、固体高分子形燃料電池用の高分子電解質等として有用であり、その製造方法としては、先ずスルホン酸基を有さないモノマーを用いてポリマーを製造し、次いでこれをスルホン化することにより製造することも知られている。例えばスルホン化ポリ

((4'-フェノキシベンゾイル)-1, 4-フェニレン)は、ポリ((4'-フェノキシベンゾイル)-1, 4-フェニレン)を製造し、ついでこれをスルホン化することにより製造する方法が知られている(米国特許第5403675号)。またパラフェニレンとメタフェニレンのランダム共重合体のスルホン化物は、該共重合体を製造し、次いでこれをスルホン化することにより製造することが知られている(Polymer Preprints, Japan, Vol. 50, No. 4, (2001))。しかしながら、スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造する方法については全く知られていない。

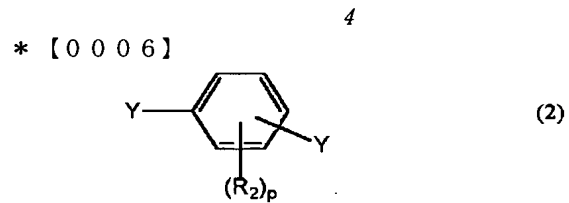
【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造すべく鋭意検討を重ねた結果、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類という特定のモノマーが、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に重合し得、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を与えることを見出すとともにさらに種々の検討を加え、本発明を完成した。

【0004】すなわち本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式(1)

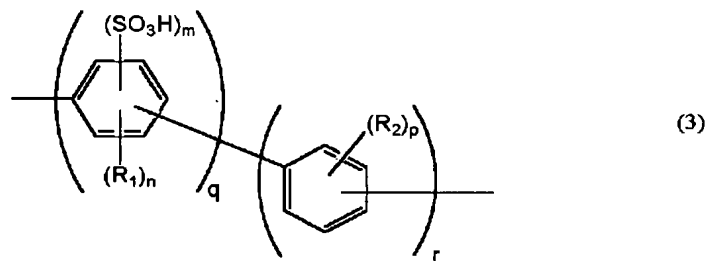


(3)



【0005】(式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。mは1又は2を、nは4-mを表す。R<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異なっているいても良い。)で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式(1)で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類と下式(2) \*

(式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を、pは1~4を表す。R<sub>2</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっているいても良い。)で示されるジハロゲンベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式(3) 【0007】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、m、n、pは前記の意味を表す。q、rは繰返し単位の数を表し、qとrの和は、10~10000の範囲、qに対するrの比は0~100の範囲であり、q個ある繰返し単位、r個ある繰返し単位はそれぞれ同じであっても異なっても良い。)で示されるポリフェニレンスルホン酸類の工業的にすぐれた製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、前記式(1)で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類を重合せしめることを特徴とするものである。ジハロゲンベンゼンスルホン酸類(1)におけるXは、塩素、臭素、沃素原子を表すが、臭素原子であることが好ましい。また、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。ここで、アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。また4級アンモニウムとしては、通常、窒素原子に炭素数1から12程度のアルキル基が4個結合したものが使用される。これらのアルキル基は異なっているいても良く、また直鎖状、分岐状、環状いずれであっても良い。4級アンモニウムの好ましい例としては、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられる。有機溶媒への溶解性を考慮すると、アルカリ金属よりは4級アンモニウムの方が好ましく、後者の中ではテトラブチルアンモニウムが好ましい。

【0009】mは1又は2を、nは4-mを表すが、mは1が好ましい。またR<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応

に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異なっているいても良い。R<sub>1</sub>の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソアミル、2-メチルヘキシル、2,6-ジメチルオクチル、n-デシル、n-ドデシルなど炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、イソアミルオキシ、2-メチルヘキシルオキシ、2,6-ジメチルオクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ドデシルオキシなどの炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルコキシ基、水酸基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、アミノカルボニル、N,N-ジメチルアミノカルボニルなどのカルボン酸誘導体の基、フッ素原子などが挙げられる。なかでもアルキル基、アルコキシ基、フッ素原子等が好ましく、炭素数の多いアルキル基やアルコキシ基はポリフェニレンスルホン酸類の溶解性向上に効果を有する。挙げられる。

【0010】ジハロゲンベンゼンスルホン酸類(1)の代表例としては、例えば2,4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,5-ジヨードベンゼンスルホン酸、2,4-ジクロロベンゼン-1,5-ジスルホン酸、2,5-ジクロロベンゼン-1,4-ジスルホン酸、2,4-ジブロモベンゼン-1,5-ジスルホン酸、2,5-ジブロモベンゼン-1,4-ジスルホン酸、2,4-ジクロロ-5-メチルベンゼンスルホン酸、2,5-ジクロロ-4

(4)

5

ーメチルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジブプロモ-5-メチルベンゼンスルホン酸、2, 5-ジブプロモ-4-メチルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジクロロ-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジクロロ-4-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 4-ジブプロモ-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジブプロモ-4-メトキシベンゼンスルホン酸等のアルカリ金属塩また4級アンモニウム塩が挙げられる。

【0011】また本発明において、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類(1)と共重合させる場合は、ジハロゲノベンゼン類(2)が用いられる。ジハロゲノベンゼン類(2)におけるYは、塩素、臭素、沃素原子を表すが、臭素原子であることが好ましい。またpは、1~4をあらわす。R<sub>2</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっているいても良い。R<sub>2</sub>の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソアミル、2-メチルヘキシル、2, 6-ジメチルオクチル、n-デシル、n-ドデシルなど炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、イソアミルオキシ、2-メチルヘキシルオキシ、2, 6-ジメチルオクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ドデシルオキシなどの炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルコキシ基、水酸基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、アミノカルボニル、N, N-ジメチルアミノカルボニルなどのカルボン酸誘導体の基、フッ素原子などが挙げられる。なかでもアルキル基、アルコキシ基、フッ素原子等が好ましく、炭素数の多いアルキル基やアルコキシ基はポリフェニレンスルホン酸類の溶解性向上に効果を有する。

【0012】ジハロゲノベンゼン類(2)の代表例としては、例えば2, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 4-ジブプロモトルエン、2, 5-ジブプロモトルエン、2, 4-ジクロロアニソール、2, 5-ジクロロアニソール、2, 4-ジブプロモアニソール、2, 5-ジブプロモアニソール、2, 4-ジクロロ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 4-ジブプロモ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 5-ジブプロモ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 4-ジクロロ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジクロロ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 4-ジブプロモ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジブプロモ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジクロロ-4-イソアミルオキシアニソール、2, 5-ジブプロモ-4-イソアミルオキシアニソール、2-フルオロ-1, 4-ジクロロベンゼン、2-フルオロ-1, 4-ジブプロモベンゼン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジクロ

6

ロベンゼン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジブプロモベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジクロロベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジブプロモベンゼン等が挙げられる。

【0013】本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、上記のようなジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)を重合又はジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)とジハロゲノベンゼン類(2)とを共重合させるものであるが、かかるゼロ価遷移金属錯体としては、例えばゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体等が挙げられる。なかでもゼロ価ニッケル錯体が好ましく使用される。ゼロ価パラジウム錯体としては、例えばパラジウム(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等があげられる。またゼロ価ニッケル錯体としては、例えばニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)、ニッケル(0)(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等が挙げられる。なかでもニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)が好ましく使用され、この場合、さらに中性配位子を共存させることが好ましく、かかる配位子としては、例えば2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが挙げられる。なかでも含窒素配位子が、好ましく、2, 2'-ビピリジルが特に好ましい。ゼロ価遷移金属錯体は、用いるモノマーに対して通常0.1~5モル倍程度、好ましくは、1~3モル程度使用される。また配位子を使用する場合は、遷移金属に対して、通常0.2~2モル倍程度、好ましくは1~1.5倍程度使用される。

【0014】またジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)とジハロゲノベンゼン類(2)共重合体を製造する場合は、そのモル比については特に限定はないが、両者の合計を1とした場合に、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類(1)は、通常0.01~0.99であり、好ましくは0.1~0.7、より好ましくは0.1~0.5である。この比を調節することによりポリマーの諸物

性、例えばイオン交換当量等を調整することができる。【0015】反応は、通常溶媒下を実施される。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族系溶媒、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒等が挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。なかでもトルエン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、これら2種以上の混合物が好ましく使用される。溶媒は、モノマーに対して、

(5)

7

通常 20 ~ 200 重量倍程度使用される。

【0016】重合温度は、通常 0 ~ 250℃ の範囲であり、好ましくは、20 ~ 100℃ 程度である。また重合時間は、通常 0.5 ~ 24 時間の範囲である。

【0017】かくして目的とするポリフェニレンスルホン酸類が生成するが、反応混合物からの取り出しは、通常の方法を適用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてポリマーを析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。ポリフェニレンスルホン酸のカチオン交換も通常の方法を用いることができる。また、重合度、ポリマーの構造の解析等は、GPC 測定、NMR 測定などの通常の手段で行うことができる。本発明のポリフェニレンスルホン酸類は、1 種のモノマーから得られるホモポリマーであっても、2 種のモノマーを同時に反応させることにより得られるランダム共重合体であっても、2 種のモノマーを段階的に反応させて得られる交互共重合体であっても、ブロック共重合体であつても良い。これらの重合度は、特に制限は無いが、通常 10 から 10<sup>4</sup> 程度、分子量にして通常 10<sup>3</sup> から 10<sup>6</sup> 程度のものが好ましい。

【0018】次に本発明のポリフェニレンスルホン酸類を用いた燃料電池について説明する。ポリフェニレンスルホン酸類は、通常、膜の状態で使用される。かかる電解質膜の製膜方法は、特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。この際用いられる溶媒としては、ポリフェニレンスルホン酸類の溶解が可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えば N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、水などが挙げられる。必要に応じて 2 種以上の溶媒を用いることもできる。膜の厚みは、特に制限はないが、10 ~ 200 μm 程度が好ましい。膜厚はポリフェニレンスルホン酸類の溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0019】上記のようなポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜の両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより、燃料電池を製造することができる。ここで、触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微

8

粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子は活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いることが好ましい。また集電体としての導電性物質に関しても、公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、好ましく、これらを用いることにより、原料ガスを触媒へ効率的に輸送し得る。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

【0021】実施例 1

アルゴン雰囲気下、フラスコに、DMF 120ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウム 1.33g (5.0mmol)、2, 2'-ビピリジル 1.84g (11.8mmol) を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン) 3.20g (11.8mmol) を加え、60℃で 3 時間攪拌した。放冷後、反応液を大量のメタノールに注ぐことによりポリマーを析出させ、濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーを水に溶解し、不溶分を濾別し、濾液を濃縮した後、メタノール再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類 0.56g を得た。

【0022】<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.3-7.6 ppm br 面積比 2.0 (Ar-H)

7.7-8.3 ppm br 面積比 1.0 (Ar-H)

GPC (移動相：水、PEG 換算)

M<sub>n</sub> = 2300, M<sub>w</sub> = 2700

【0023】実施例 2

アルゴン雰囲気下、フラスコに、DMF 200ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩 3.6g (7.8mmol)、2, 2'-ビピリジル 2.9g (18.3mmol) を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン) 5.0g (18.2mmol) を加え、60℃で 3 時間攪拌した。放冷後、反応液を濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーをメタノールに溶解させ、不溶分を濾別し、濾液を濃縮した後、アセトン再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類 0.81g を得た。

【0024】

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (酸処理後測定)

7.2-7.6 ppm br 面積比 2.0 (Ar-H)

7.8-8.2 ppm br 面積比 1.0 (Ar-H)

GPC (移動相：クロロホルム、ポリスチレン換算)

(6)

9

Mn = 5500, Mw = 6100

## 【0025】実施例3

アルゴン雰囲気下、フラスコに、THF 200ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩1.2g(2.6mmol)、2, 5-ジブromo-4-イソアミルオキシアニソール1.8g(5.2mmol)、2, 2'-ビピリジル2.9g(18.3mmol)を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)5.0g(18.2mmol)を加え、60℃で3時間攪拌した。放冷後、反応溶液を大量のメタノールに注ぐことでポリマーを析出させ濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーをクロロホルムに溶解させ不溶分を濾別し、濾液を酸洗浄、クロロホルム層を濃縮した後、メタノール再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類0.71gを得た。

## 【0026】

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

10

0.9 ppm br 面積比 6.0 (-CH<sub>3</sub>)  
 1.6 ppm br 面積比 2.0 (-CH<sub>2</sub>)  
 1.7 ppm br 面積比 1.0 (-CH)  
 3.8 ppm br 面積比 3.0 (ArO-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)  
 4.0 ppm br 面積比 2.0 (ArO-CH<sub>3</sub>)  
 6.9-7.2 ppm br 面積比 2.0 (Ar-H)

GPC (移動相: クロロホルム、ポリスチレン換算)

Mn = 4700, Mw = 7400

## 【0027】

10 【発明の効果】本発明によれば、ジハロゲンベンゼンスルホン酸類という特定のモノマーを用いて、これをゼロ価遷移金属錯体の共存下に重合することにより、一挙に、しかも容易にポリフェニレンスルホン酸類を製造し得る。また得られたポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜は、固体高分子形燃料電池等の隔膜として高い性能を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 CA04 CB01 CB04 CB12 CC01  
 CD02 CE03 CE22 CG01  
 5H026 AA06 BB10 CX05 EE18